



# Etude de la dégradation de la couche passive des aciers du béton armé en milieu maritime : modèle thermochimique

van Quan Tran, Anthony Soive, Stéphanie Bonnet, Abdelhafid Khelidj

## ► To cite this version:

van Quan Tran, Anthony Soive, Stéphanie Bonnet, Abdelhafid Khelidj. Etude de la dégradation de la couche passive des aciers du béton armé en milieu maritime : modèle thermochimique. Rencontres Universitaires de Génie Civil, May 2015, Bayonne, France. hal-01167656

**HAL Id: hal-01167656**

**<https://hal.science/hal-01167656>**

Submitted on 24 Jun 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

---

# Etude de la dégradation de la couche passive des aciers du béton armé en milieu maritime : modèle thermochimique

**Van Quan Tran<sup>1</sup>, Anthony Soive<sup>2</sup>, Stéphanie Bonnet<sup>3</sup>, Abdelhafid Khelidj<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> LUNAM Université, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), UMR-CNRS 6183, Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noë, 44321 Nantes, France. Email : van-quan.tran@ec-nantes.fr

<sup>2</sup> Le Cerema, Centre d'études et d'expertise sur les risques, l'environnement, Maison de l'Administration Nouvelle, 9 rue René Viviani, 44262 Nantes, France. Email : anthony.soive@cerema.fr

<sup>3</sup> LUNAM Université, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), I.U.T., Département Génie Civil, BP 420, 44606 Saint-Nazaire, France. Email : bonnet-s@univ-nantes.fr; abdelhafid.khelidj@univ-nantes.fr

---

**RÉSUMÉ.** Cette étude s'intéresse à la modélisation du processus de dépassivation des armatures d'un béton saturé exposé à de l'eau de mer. En particulier, elle tente de décrire la dégradation de la couche passive des armatures et les conditions dans lesquelles elle n'assure plus son rôle de protection. Afin d'y parvenir, un modèle couplant transport multi-espèces et thermochimie est mis en place. Le modèle prend en compte le déséquilibre chimique qu'entraîne le transport par diffusion des ions contenus dans l'eau de mer ainsi que les réactions chimiques se produisant et ses conséquences en termes de dissolution au niveau de la couche passive. Il permet d'étudier l'équilibre thermodynamique de l'oxyde de fer dans un béton pollué par l'eau de mer et de quantifier la durée au-delà de laquelle l'initiation de la corrosion peut commencer en fonction de la nature des constituants de la couche passive. Il montre, en outre, les cinétiques de dégradations de la couche passive.

**ABSTRACT.** The objective of this study is to model the degradation process of the passive layer of steel reinforcement concrete structures and the conditions in which they no longer ensure their protection roles. To accomplish this, a model coupling multi-species and thermochemical transport is established. The model takes into account diffusive transport of ions contained in the sea water and the chemical reactions occurring at the passive layer. By this model, we would study the thermodynamic equilibrium of the iron oxide in a concrete contaminated by sea water and predict the the moment when the corrosion initiation occurs. Moreover, degradation kinetics of the passive layer is also shown by analysis results.

**MOTS-CLÉS :** Dégradation, Couche passive, Béton armé, Milieu maritime, Modèle thermochimique.

**KEYWORDS :** Degradation, Passive layer, Reinforcement concrete, Marine environment, Thermo chemical model.

---

## 1. Introduction

La corrosion induite par les chlorures est l'une des causes principales de la dégradation des ouvrages maritimes en béton armé. Il est donc essentiel de l'étudier pour la compréhension du comportement à long terme de matériaux utilisés dans la construction et la réparation des ouvrages. Initialement les aciers noyés dans le béton sont passivés du fait du pH très basique du béton. En présence de  $\text{Cl}^-$  cette couche passive se dégrade. La modélisation, adossée à un certain nombre d'expérimentations in situ ou en laboratoire, doit aider à comprendre et évaluer ce mécanisme de dépassement des aciers du béton armé, ce mécanisme étant fortement dépendant de la nature de la couche passive.

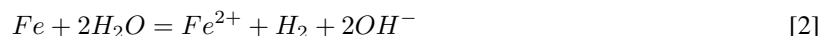
La corrosion est souvent décrite comme un processus à deux phases. La première phase, que l'on nomme "incubation", est une phase pendant laquelle les agents agressifs pénètrent dans le béton et contribuent à enclencher la corrosion. La seconde phase, que l'on nomme "propagation", s'effectue lorsque la corrosion se propage dans l'armature. Néanmoins, le mécanisme d'amorçage de corrosion mis en jeu dans la première phase est encore méconnu alors que les mécanismes de transport sont mieux maîtrisés. En particulier, une étude récente montre que les durées correspondant à cette phase sont extrêmement variables d'une expérimentation à une autre [ANG 09].

Afin de comprendre le mécanisme de "incubation", il semble nécessaire de distinguer à nouveau deux phénomènes : la dépassement et l'initiation. La dépassement est ici définie comme le processus de dégradation de la couche passive de l'armature, l'initiation étant l'ensemble des conditions pour lesquelles l'armature commence à se corroder (présence d'oxygène notamment). C'est ce premier phénomène que ce travail propose de traiter afin d'en comprendre les mécanismes à l'aide d'une modélisation thermochimique de la dégradation de cette couche.

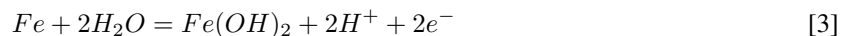
La nature de la couche passive a fait l'objet de nombreuses études. Le diagramme de Pourbaix [POU 63] simplifié à 25° C montre que deux oxydes de fer de la couche passive sont plus stables lorsque le fer est en contact avec de l'eau : l'hématite et la magnétite ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivement). D'autre part, on trouve expérimentalement d'autre oxyde de fer, notamment les oxydes hydratés comme les goethite, lepidocrocite et la maghémite ( $\alpha - \text{FeOOH}$ ,  $\gamma - \text{FeOOH}$  et  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivement) [POU 10] [TRO 90]. En fait, la nature chimique de la solution en contact avec l'acier conditionne la nature de la couche passive. Dans une solution alcaline ( $\text{pH} > 8.0$ ), comme celle de la solution interstitielle du béton, le fer peut se transformer en un des oxydes hydratés  $\text{FeOOH}$  [SCH 91], [OLO 91], [DRI 95], [GEN 96], et [SIM 97] ou en magnétite [ROH 00], maghémite [AND 95] ou hématite [COR 03] (cf. tableau 1).

Ces réaction se produisant lorsque l'acier est noyé dans le béton sont décrites ci dessous.

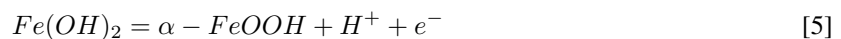
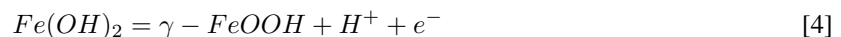
La réduction du fer s'écrit de la façon suivante (équations 1 et 2) :



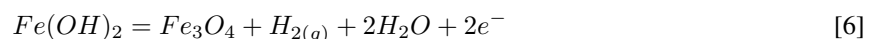
La corrosion du fer et l'augmentation du pH conduisent à la précipitation d'hydroxydes-ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  [ROH 00] (cf. équation 3) :



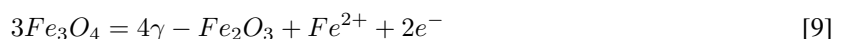
L'hydroxyde ferreux n'étant pas stable dans l'eau, il se transforme en un certain nombre d'hydroxydes de fer plus stables (cf. équations 4 et 5) :



$\text{Fe}(\text{OH})_2$  peut aussi se transformer en magnétite [ROH 00] (cf. équation 6), en maghémite ou en hématite [COR 03] (cf. équations 7 et 8) :



La transformation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en maghémite  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  se fait par l'intermédiaire de la production de magnétite (cf. équation 9) [AND 95] :



Toutes ces réactions peuvent se produire dans la solution interstitielle du béton. Les différents oxydes ont été observés lors de l'identification de la couche passive par observation au spectromètre Raman et diffraction aux rayons X (XRD) ([POU 07] [POU 10] et [PAN 11]). Une synthèse est réalisée dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Oxydes de fer identifiés par les différents travaux.

Oxyde de fer	Solution expérimentale	Référence
$Fe_3O_4$ , $\alpha - Fe_2O_3$	$H_2O$ , pH=7	[POU 63]
$\gamma - FeOOH$ , $Fe_3O_4$ , $\alpha - Fe_2O_3$	$H_2O$ , pH=7	[PAN 11]
$Fe_3O_4$ , $\gamma - Fe_2O_3$	Solution alcaline, pH=8.4	[NOD 90]
$Fe_3O_4$ , $\gamma - Fe_2O_3$ , $\alpha - Fe_2O_3$	Solution alcaline, pH=12.6 ; 13.5	[POU 07], [POU 10]
$\gamma - FeOOH$ , $\alpha - FeOOH$ , $Fe_3O_4$ , $\alpha - Fe_2O_3$	Solution alcaline, pH=12.5 ; 13.3	[GHO 13]
$\alpha - FeOOH$ , $Fe_3O_4$ , $\gamma - Fe_2O_3$	Solution alcaline, pH=13.2	[SAN 07]

L'épaisseur de la couche passive a également fait l'objet d'un certain nombre de travaux expérimentaux. La microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman et la diffraction aux rayons X (XRD) permettent de déterminer plus précisément son épaisseur [HUS 14]. Cependant la complexité de structure et de composition de cette couche passive fait que les résultats obtenus par les différents auteurs divergent. Une première étude [NOD 90] estime cette épaisseur entre 5 nm et 20 nm alors que d'autres auteurs [HUS 14], [GJØ 98], [WAS 06] estiment cette épaisseur à quelques nanomètres. Grâce à la technique de réflexion des rayons X, Pan et al [PAN 11] trouvent que l'épaisseur est d'environ 1.4 nm. En conséquence, on utilisera des valeurs variant de 1 nm à 20 nm dans notre étude.

Néanmoins, les modèles de comportement de ces couches passives exposées aux agressions chimiques manquent. Les conditions de dépassement sont, de ce fait, mal définies. L'objectif de cette étude est de modéliser le processus de dégradation des couches passives et les conditions dans lesquelles elles n'assurent plus leurs rôles. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte le transport réactif des ions contenus dans l'eau de mer. En effet, un équilibre entre la solution interstitielle et les armatures s'installe lors de la prise du béton, l'armature étant "protégée" par un film passif et la basicité de la solution interstitielle. Lorsque les ions pénètrent dans la solution interstitielle, l'équilibre est rompu, notamment à proximité de l'armature. Afin de prendre en compte ce déséquilibre et ses conséquences, il est alors nécessaire de modéliser le transport réactif des ions contenus dans l'eau de mer et les réactions chimiques qui se produisent au niveau des armatures.

La première partie de cette étude décrit le modèle 1D mis en place. La seconde expose un certain nombre de résultats relatifs aux oxydes susceptibles de se dégrader en présence d'ions chlorures notamment. La troisième propose des éléments d'interprétation. La dernière conclue.

## 2. Modélisation

### 2.1. Approche thermochimique

La thermochimie est initialement la partie de la chimie qui étudie les phénomènes thermiques accompagnant les réactions chimiques. Elle s'est néanmoins largement développée et permet, par application du second principe de la thermodynamique, de définir le sens des réactions chimiques et la composition du système après réaction. Elle est utilisée depuis longtemps en hydro-géologie pour étudier la pollution des sols et des eaux par des métaux lourds par exemple. En ce qui concerne les aciers, Liang et al [LIA 03] ont réalisé une étude sur la corrosion du fer activée par l'eau contaminée en uranium. Une étude de Bourrié et al [BOU 99] porte sur l'oxydation du fer dans les sols hydromorphiques. Dans le génie civil, cette technique est moins utilisée. On trouve cependant certaines études dans la littérature : modèle d'hydratation du ciment [REA 90], [ATK 92], [DAM 95], [LOT 06], étude de l'influence des chlorure sur l'hydratation du ciment [BAL 10], étude de la durabilité à long terme de barrières en béton utilisées pour le stockage de déchets radioactifs [TRO 06]. Elle semble néanmoins être adaptée à nos problématiques et à la modélisation de la dégradation de la couche passive dans le béton.

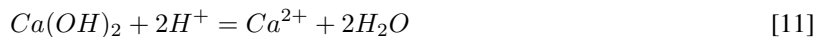
Afin de réaliser ces calculs thermochimiques, nous utilisons le logiciel TOUGHREACT [XU 12]. C'est un logiciel permettant de coupler thermochimie et transport multi-espèces et multi-phases par une méthode séquentielle itérative. Il permet donc de déduire les précipitation/dissolution des phases minérales sous équilibre thermodynamique.

Le principe consiste à calculer un indice de saturation IS pour une phase solide donnée, définie par l'équation :

$$IS = \log_{10}\left(\frac{Q}{K}\right) \quad [10]$$

où Q est le produit des activités ioniques mises en jeu et K le produit de solubilité du solide. Si IS=0, la solution est à l'équilibre. Si IS<0, la solution est sous saturée, le solide peut se dissoudre. Si IS>0, la solution est sursaturée, le solide peut se précipiter.

Dans le cas de la portlandite, par exemple, la réaction chimique, dans la base de données thermochimique Thermoddem [PHI 07], s'écrit :



Le produit des activités ioniques se calcule alors suivant la formule [12] :

$$Q = \frac{\{Ca^{2+}\}}{\{H^+\}^2} \quad [12]$$

Où  $\{Ca^{2+}\}$  et  $\{H^+\}$  sont respectivement les activités de  $Ca^{2+}$  et de  $H^+$ , l'activité ionique d'une espèce étant le produit de sa concentration ( $mol/kg H_2O$ ) et de son coefficient d'activité  $\gamma$  lui-même s'exprimant de la façon suivante :

$$\{Ca^{2+}\} = \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}] \quad [13]$$

Le coefficient d'activité  $\gamma$  est calculé par le modèle de Debye-Hückel (cf. [XU 12], par exemple). Dans le code TOUGHREACT, la spéciation et l'équilibre de réaction sont déterminés à partir d'une base de données d'équilibre thermodynamique (il en existe un certain nombre comme par exemple thermoddem du BRGM [PHI 07]). On trouve dans ces bases de données les solubilités K des différents oxydes précédemment listés. Le tableau 2 les recense à 25°C.

**Tableau 2.** Composition et propriétés thermodynamiques à 25°C des phases minérales considérées dans la modélisation.

Minérale	Formule	$\log_{10} K$	Référence
Portlandite	$Ca(OH)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + 2H_2O$	22.8040	[PHI 07]
Jennite	$Ca_9H_6Si_6O_{18}(OH)_{12}2H_2O + 18H^+ = 9Ca^{2+} + 6H_4SiO_4 + 8H_2O$	147.3381	[PHI 07]
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}26H_2O + 12H^+ = 2Al^{3+} + 6Ca^{2+} + 3SO_4^{2-} + 38H_2O$	57.0086	[PHI 07]
Monosulfoaluminate	$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}6H_2O + 12H^+ = 2Al^{3+} + 4Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 18H_2O$	73.0976	[PHI 07]
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{14}3H_2O + 14H^+ = 2Al^{3+} + 4Mg^{2+} + 17H_2O$	73.7573	[PHI 07]
Hématite	$\alpha - Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$	-1.4180	[HYD 98]
Magnétite	$Fe_3O_4 + 8H^+ = 2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 4H_2O$	3.4028	[HYD 98]
Maghémite	$\gamma - Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$	6.3860	[HYD 98]
Goethite	$\alpha - FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$	0.4910	[HYD 98]
Lépidocrocite	$\gamma - FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$	1.3710	[HYD 98]
Rouille vert-Cl	$Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3} + 2.7H^+ = Fe^{3+} + 2.7H_2O + 0.3Cl^-$	-3.0400	[HYD 98]

## 2.2. Transport des espèces

Notre objectif est d'étudier uniquement le mécanisme de dépassivation de la couche passive. Le béton sera considéré comme étant complètement saturé en eau. En conséquence, seule la diffusion ionique est prise en compte. Elle est modélisée par la loi de Fick exprimée dans le cas d'un transfert unidirectionnel (cf. équation [14]) :

$$\phi \frac{\partial C_j}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \quad [14]$$

Où  $C_j$  et  $D_e$  sont respectivement la concentration de l'espèce  $j$  dans la solution interstitielle ( $mol/kg H_2O$ ) et le coefficient de diffusion effectif dans le béton ( $m^2s^{-1}$ ).

Dans notre modèle, nous utilisons un seul coefficient de diffusion effectif à 25°C pour toutes les espèces dans le béton. Sa valeur est égale à  $2.5 \times 10^{-12} m^2s^{-1}$  [TRO 06], [TRO 07].

### 2.3. Géométrie du modèle et conditions initiales et aux limites

Pour réduire le temps de calcul, nous considérons le modèle en 1D avec une épaisseur d'enrobage de 15 mm. On choisit un maillage avec 100 éléments. Le premier élément, représentant l'eau de mer, a un volume très grand afin d'assurer une concentration des espèces chimiques constante. La composition de l'eau de mer est donnée Tableau 3. Les 98 éléments suivant représentent le béton. Le dernier élément est constitué du mélange des constituants du béton et d'une oxyde de fer de la couche passive de l'armature, on a donc 5 calculs d'équilibre thermodynamique de l'oxyde de fer dans un béton pollué par l'eau de mer, ces calculs correspondants aux 5 oxydes de fer identifiés dans la couche passive (cf. tableau 1). La fraction volumique  $f$  (équation 15) est calculée à partir de l'épaisseur de la couche passive, épaisseur variant de 1 à 20 nm.

$$f = \frac{V_{oxyde}}{V_{solid}} \quad [15]$$

Le béton modélisé est un béton fabriqué avec du ciment Portland CEM I de rapport  $E/C = 0.45$ . L'hydratation est considérée comme complète. La composition initiale des phases minérales du béton qui provient du travail de Trotignon et al. ([TRO 06], [TRO 07]) est donnée Tableau 2.

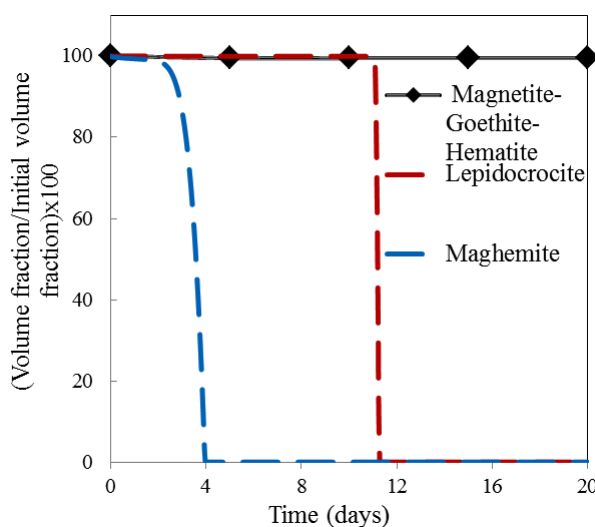
**Tableau 3.** Concentration des principales espèces de l'eau de mer [PIL 98].

Ions	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
Concentration(mol/kg $H_2O$ )	0.4690	0.0121	0.0103	0.0528	0.0021	0.0282	0.5459
pH=8.22							

### 2.4. Résultats

#### 2.4.1. Equilibre thermodynamique de l'oxyde de fer dans un béton pollué par l'eau de mer

L'étude bibliographique nous a donné les oxydes de fer présents dans la couche passive. Un équilibre thermodynamique est obtenu entre chacun de ces oxydes de fer, les phases minérales initiales du béton et l'eau de mer qui progresse dans le matériau. En condition ambiante ( $T = 25^\circ C$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ), notre étude montre que l'hématite, la magnetite et la goethite sont stables. En revanche, la maghémite et la lepidocrocite se dissolvent dans la solution après quelques jours (cf. Figure 1).



**Figure 1.** Equilibre thermochimique de chaque oxyde dans la solution interstitielle en présence d'eau de mer.

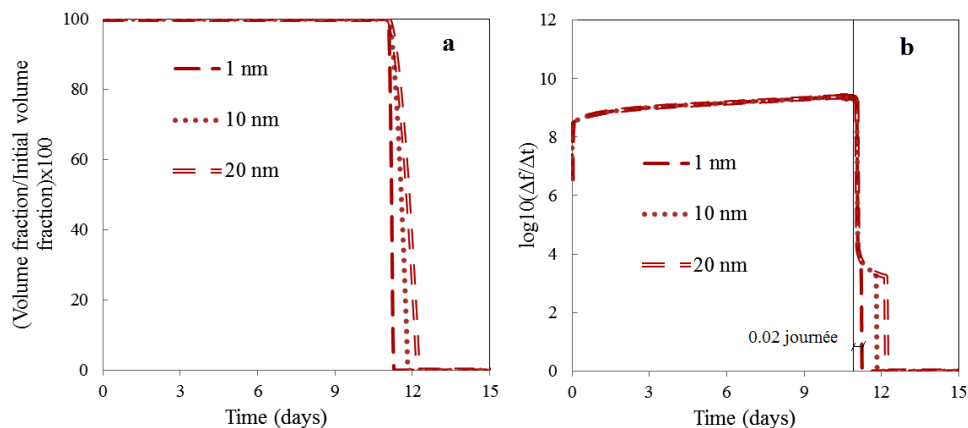
Les résultats présentés sur la figure 1 montrent que dans la couche passive, seules les maghémite et lepidocrocite sont problématiques. En réalité, la structure de la couche passive est complexe et contient plusieurs phases d'oxydes (cf. paragraphe d'introduction). En outre, il n'y a aucune raison pour que les fractions volumiques des oxydes de fer soient les mêmes le long de l'armature ce qui pourrait expliquer la corrosion par piqûres [POU 10].

Néanmoins, la dissolution des maghémite et lépidocrocite joue un rôle très important. Une étude spécifique sur ces oxydes est ainsi proposée dans le paragraphe suivant.

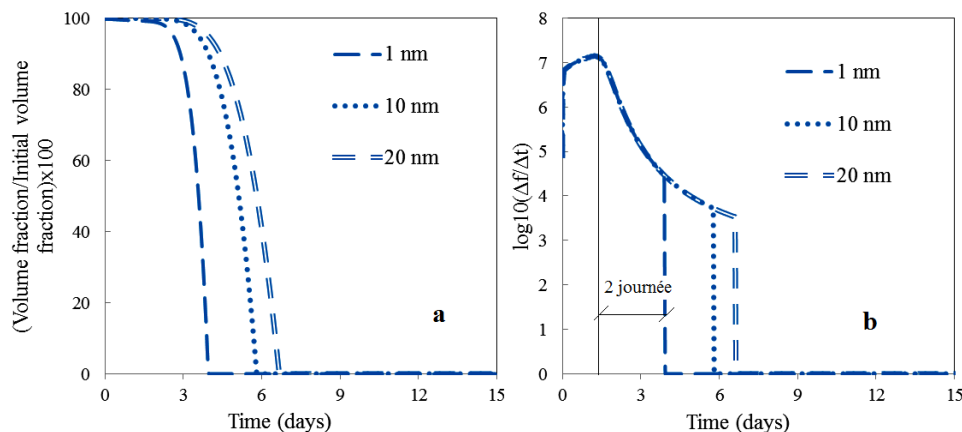
#### 2.4.2. Etude de la dégradation d'une couche passive de maghémite ou de lépidocrocite

Dans ce paragraphe, on considère que la couche passive est constituée uniquement de lépidocrocite ou de maghémite. Une étude de sensibilité à l'épaisseur  $e$  de la couche passive est réalisée. Les épaisseurs de couche passive sont respectivement 1 nm, 10 nm, 20 nm.

Les résultats donnent deux mécanismes de dégradation différents suivant la nature de l'oxyde étudié. La dégradation de la lépidocrocite donne un effet de seuil critique (cf. figure 2a). En effet, quelque soit l'épaisseur de la couche passive, la dissolution de la lépidocrocite commence au même moment (11 jours dans le cadre de cette étude). En outre, si on note  $f$  la fraction volumique et si on considère que  $\Delta f / \Delta t$  est la vitesse de dégradation de la couche passive, on trouve que le changement de vitesse de la dégradation est brutale et commence à 11 jours (cf. figure 2b) quelque soit l'épaisseur de la couche.



**Figure 2.** (a) Dégradation de la couche passive de lépidocrocite. (b) Vitesse de dégradation de la couche passive de lépidocrocite.



**Figure 3.** (a) Dégradation de la couche passive de maghémite. (b) Vitesse de dégradation de la couche passive de maghémite.

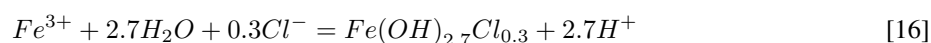
En ce qui concerne la maghémite, l'effet de seuil est moins évident et il ne dépend pas de l'épaisseur (cf. figure 3a,b). La dégradation semble commencer dès le début de l'exposition : plus exactement, elle augmente fortement après 1,5 jours d'exposition quelque soit l'épaisseur de la couche. Contrairement à la lépidocrocite, le changement de vitesse de dégradation de la couche de maghémite n'est pas brusque (cf. figure 3b).

Enfin, pour une même épaisseur 1 nm de lépidocrocite ou de maghémite, la cinétique de dissolution est plus lente pour la maghémite (0.02 journée contre 2.0 journée pour la lépidocrocite).

## 2.5. Discussion

### 2.5.1. Processus de dégradation de la couche passive

Lors de la propagation de l'eau de mer, les chlorures jouent un rôle de fixation des ions  $Fe^{3+}$  dans la solution interstitielle pour former de la rouille contenant des chlorures suivant la formule suivante :



Même en l'absence d'oxygène, le processus de dépassivation peut s'enclencher puisque la réaction entre les ions  $Cl^-$  et les ions  $Fe^{3+}$  entraîne un déséquilibre de la solution vis-à-vis des oxydes de fer présents sur l'armature, ce qui est cohérent avec les travaux de Sagoe-Crentsil et Glasser [SAG 93]. La consommation du  $Fe^{3+}$  en solution tend donc à dissoudre les oxydes de fer afin de rétablir l'équilibre.

### 2.5.2. Quelques propositions de traitement a priori des armatures

Cette étude nous a montré que le risque de dépassivation d'une armature de béton en présence d'eau de mer semblait provenir de la dissolution de deux oxydes de fer : la maghémite et la lépidocrocite. Les autres oxydes, généralement rencontrés dans les couches passives des armatures, semblent être plus stables. Il serait donc intéressant de s'interroger sur les traitements à faire pour limiter la quantité de ces deux oxydes.

Un certain nombre d'études a montré qu'il était possible de transformer la maghémite en hématite par traitement thermique en portant la température de l'armature à une température entre 370° C et 600° C [BER 59], [TRO 90]. Il est bien évident que d'un point de vue industriel ou écologique, il semble difficile d'appliquer ce traitement. En ce qui concerne la lépidocrocite, elle peut être transformée en goethite lorsqu'elle est plongée dans une solution alcaline. L'immersion d'une armature dans du béton semble donc être un bon choix mécanique mais aussi vis-à-vis de la protection contre la corrosion ! Néanmoins, une étude montre que cette transformation à température ambiante n'est pas complète [SCH 72]. Il reste toujours une certaine quantité de lépidocrocite. Il semble toutefois intéressant de prolonger ce type d'étude afin d'identifier des conditionnements d'armatures adaptés.

**Tableau 4.** Interconversion entre des oxydes de fer [COR 03].

Précurseur	Produite	Type de transformation	Milieu préféré
Lepidocrocite	Hematite	Déshydroxylation thermique	Gaz/Vide
	Goethite	Dissolution/Précipitation	Solution alcaline
	Magnétite	Réaction réduite	Solution alcaline avec $Fe^{2+}$
Maghémite	Hematite	Conversion thermique	Air

## 3. Conclusion

Un modèle de couplage transport/thermochimie 1D est proposé afin d'étudier la dépassivation des armatures dans un béton exposé à l'eau de mer. A une température de 25° C, certains oxydes présents dans la couche passive (magnetite, hematite et goethite) restent stables malgré la présence d'ions chlorures et d'oxygène dissout. D'autres, comme la lépidocrocite et la maghémite qui se trouvent par ailleurs dans la couche extérieure de la couche passive, se dissolvent en présence d'ions chlorures afin de rétablir l'équilibre chimique rompu par la présence d'ions chlorures. La dissolution de ces deux derniers oxydes peut donc s'amorcer, y compris en l'absence d'oxygène. La durée des dissolutions des lépidocrocite et maghémite ne semble, en outre, pas dépendre de la quantité initiale de ces oxydes.

Ces premières simulations permettent de comprendre les conditions dans lesquelles certains oxydes peuvent se dissoudre en présence d'ions chlorures. Néanmoins, la modélisation du processus entier de dépassivation de l'armature n'est pas résolue. En particulier, il semble nécessaire de prendre en compte la diffusion des espèces chimiques dans la couche d'oxydes restante. Enfin, le caractère non uniforme de la corrosion par chlorures n'est pas pris en compte du fait du caractère 1D de la modélisation. La prise en compte d'une variation d'épaisseur de couche passive semble être une piste intéressante pour poursuivre les investigations.

## Remerciements

Les auteurs remercient le GIS LIRGEC et la région Pays de la Loire pour leur aide financière.



## Bibliographie

- [AND 95] ANDRADE C., SOLER L., NOVOA X., « Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete », *Electrochemical Methods in Corrosion Research*, vol. 2, n° 1, p. 843-855, 1995.
- [ANG 09] ANGST U., ELSENER B., LARSEN C. K., VENNESLAND O. Y., « Critical chloride content in reinforced concrete - A review », *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n° 12, p. 1122-1138, Elsevier Ltd, 2009.
- [ATK 92] ATKINS M., GLASSER F., KINDNESS A., « Cement hydrate phase : Solubility at 25° C », *Cement and Concrete Research*, vol. 22, n° 2, p. 241 - 246, 1992, Special Double Issue Proceedings of Symposium D of the E-MRS Fall Meeting 1991.
- [BAL 10] BALONIS M., LOTHENBACH B., SAOUT G. L., GLASSER F. P., « Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 7, p. 1009 - 1022, 2010.
- [BER 59] BERNAL J. D., DASGUPTA D. R., MACKAY A. L., « The Oxides and Hydroxides of Iron and Their Structural Inter-Relationships », *Clay Minerals*, vol. 4, p. 15-30, August 1959.
- [BOU 99] BOURRIÉ G., TROLARD F., JAFFREZIC J. M. R. G., MAÎTRE V., ABDELMOULA M., « Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, n° 19, p. 3417-3427, 1999.
- [COR 03] CORNELL R., SCHWERTMANN U., *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [DAM 95] DAMIDOT D., GLASSER F., « Investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25° C by thermodynamic calculations », *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n° 1, p. 22 - 28, 1995.
- [DRI 95] DRISSI S., REFAIT P., ABDELMOULA M., GÉNIN J., « The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-γ-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1) ; Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media », *Corrosion Science*, vol. 37, n° 12, p. 2025-2041, décembre 1995.
- [GEN 96] GENIN J.-M., OLOWE A., REFAIT P., SIMON L., « On the stoichiometry and pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2 : An electrochemical and Mössbauer spectroscopy study », *Corrosion Science*, vol. 38, n° 10, p. 1751-1762, octobre 1996.
- [GHO 13] GHODS P., ISGOR O., CARPENTER G., LI J., MCRAE G., GU G., « Nano-scale study of passive films and chloride-induced depassivation of carbon steel rebar in simulated concrete pore solutions using FIB/TEM », *Cement and Concrete Research*, vol. 47, n° 0, p. 55 - 68, 2013.
- [GJØ 98] GJØRV O., SAKAI K., BANTHIA N., *Concrete Under Severe Conditions 2 : Environment and Loading : Proceedings of the Second International Conference on Concrete Under Severe Conditions, CONSEC '98, Tromsø, Norway, June 21-24, 1998*, N° vol. 1 Concrete Under Severe Conditions 2 : Environment and Loading : Proceedings of the Second International Conference on Concrete Under Severe Conditions, CONSEC '98, Tromsø, Norway, June 21-24, 1998, E & FN Spon, 1998.
- [HUS 14] HUSSAIN R. R., « Passive Layer Development and Corrosion of Steel in Concrete at the Nano-scale », *Civil & Environmental Engineering*, vol. 4, n° 3, 2014.
- [HYD 98] HYDROGEOLOGIC I., U.S. EPA, 2009. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems : User Manual Supplement for Version 4.0., Herndon, Virginia and Allison Geoscience Consultants, Inc., Flowery Branch, Georgia June, 1998.
- [LIA 03] LIANG L., SULLIVAN A. B., WEST O. R., MOLINE G. R., KAMOLPORNIWIT W., CF C., « Predicting the Precipitation of Mineral Phases in Permeable Reactive Barriers », *Environmental Engineering Science*, vol. 20, n° 6, 2003.
- [LOT 06] LOTHENBACH B., WINNEFELD F., « Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 209-226, 2006.
- [NOD 90] NODA K., TSURU T., HARUYAMA S., « The impedance characteristics of passive films on iron », *Corrosion Science*, vol. 31, n° 0, p. 673 - 678, 1990, Passivation of metals and semiconductors.
- [OLO 91] OLOWE A., GÉNIN J., « The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media : Importance of the initial ratio of the reactants », *Corrosion Science*, vol. 32, n° 9, p. 965-984, janvier 1991.
- [PAN 11] PAN T., VAN DUIN A. C. T., « Passivation of steel surface : An atomistic modeling approach aided with X-ray analyses », *Materials Letters*, vol. 65, p. 3223-3226, 2011.
- [PHI 07] PHILIPPE BLANC ARNAULT LASSIN P. P., THERMODDEM A DATABASE DEVOTED TO WASTE MINERALS, rapport, BRGM (Orléans, France), 2007.
- [PIL 98] PILSON M. E. Q., *An Introduction to the Chemistry of the Sea*, cambridge university press, 1998.
- [POU 63] POURBAIX M., *Atlas d'Équilibres Électrochimiques à 25° C*, Gauthier-Villars et CEBELCOR, 1963.
- [POU 07] POURSAEE A., HANSSON C. M., « Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° August 2006, p. 1127-1133, 2007.
- [POU 10] POURSAEE A., « Corrosion of steel bars in saturated Ca (OH) 2 and concrete pore solution », *Concrete Research Letters*, vol. 1, n° September, p. 90-97, 2010.

- [REA 90] REARDON E., « An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems », *Cement and Concrete Research*, vol. 20, n° 2, p. 175 - 192, 1990.
- [ROH 00] ROH Y., LEE S. Y., ELLESS M. P., « Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers », *Environmental Geology*, vol. 40, n° 1-2, p. 184-194, Springer-Verlag, 2000.
- [SAG 93] SAGOE-CRENTSIL K., GLASSER F., « Green rust ?, iron solubility and the role of chloride in the corrosion of steel at high pH », *Cement and Concrete Research*, vol. 23, n° 4, p. 785 - 791, 1993.
- [SAN 07] SANCHEZ M., GREGORI J., ALONSO C., GARCÍA-JAREÑO J., TAKENOUTI H., VICENTE F., « Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 27, p. 7634 - 7641, 2007, {ELECTROCHEMICAL} {METHODS} {IN} {CORROSION} {RESEARCH} Selection of papers from the 9th International Symposium (EMCR 2006) 18-23 June 2006, Dourdan, France.
- [SCH 72] SCHWERTMANN U., R. TAYLOR, « The Influence of Silicate on the Transformation of Lepidocrocite to Goethite », *Clays and Clay Minerals*, vol. 20, p. 159-164, 1972.
- [SCH 91] SCHWERTMANN U. C. R., *Iron oxides in the laboratory*, VCH Publishers, New York, 1991.
- [SIM 97] SIMON L., GÉNIN J.-M., REFAIT P., « Standard free enthalpy of formation of Fe(II) and Fe(III) hydroxysulphite green rust one and its oxidation into hydroxysulphate green rust two », *Corrosion Science*, vol. 39, n° 9, p. 1673-1685, septembre 1997.
- [TRO 90] TRONC E., JOLIVET J., LIVAGE J., « Mössbauer investigation of the  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  transformation in small particles », *Hyperfine Interactions*, vol. 54, n° 1-4, p. 737-740, Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [TRO 06] TROTIGNON L., PEYCELON H., BOURBON X., « Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium », *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 31, p. 610-617, 2006.
- [TRO 07] TROTIGNON L., DEVALLOIS V., PEYCELON H., TIFFREAU C., BOURBON X., « Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste », *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 32, p. 259-274, 2007.
- [WAS 06] WASEDA Y., SUZUKI S., *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Chapter 1*, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [XU 12] XU T., SPYCHER N., SONNENTHAL E., TOUGHREACT User's Guide : A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Transport in Variably Saturated Geologic Media, version 2.0, 2012.